

Títol del treball: Caracterització de siloxans adsorbits en carbó activat provinent d'EDARs

Estudiant: Òscar Miró Martín

Grau en Química

Correu electrònic: u1063701@campus.udg.edu

Tutor: Maria Martín

Cotutor*:

Empresa / institució: LEQUIA

Vistiplau tutor (i cotutor*):

Nom del tutor: Maria Martín

Nom del cotutor*:

Empresa / institució: LEQUIA

Correu(s) electrònic(s): maria.martin@udg.edu

*si hi ha un cotutor assignat

Data de dipòsit de la memòria a secretaria de coordinació:

Summary

Nowadays the protection of the environment is a topic of interest. When organic matter undergoes anaerobic digestion conditions form the so-called biogas; its high methane content makes it a viable fuel for combustion engines, so that greenhouse effect emissions can be reduced and also produce energy. An anaerobic digestion process is carried out in wastewater treatment plants where the biogas formed is used in energy recovery equipment. Other compounds such as hydrogen sulfide, halogenated compounds and siloxanes are volatilized in the digestion process, potentially damaging the energy recovery equipment, as they can cause corrosion (H_2S) or abrasion when silicon dioxide crystals form due to siloxane decomposition because the high temperatures and pressures reached inside the combustion engine. The biogas purification is carried out using activated carbon filters that adsorb any impurities present in the biogas. Although there are regenerative pathways for these activated carbons, the regeneration rates obtained are not good enough because the siloxanes are strongly adsorbed and, in addition, suffer reactions caused by the activated carbon itself.

This paper aims to identify which compounds are adsorbed in the activated carbon used in wastewater treatment plants using GC-MS. It also aims to study what interactions occur in the adsorption process and how these interactions affect the siloxanes that are adsorbed.

According to this purposes, an analytical method for chromatographic analysis using GC-MS has been developed and several activated carbons have been analyzed to identify and quantify the compounds adsorbed. A suitable method for quantification of siloxanes in THF solution has been made. The results obtained show that siloxanes adsorbed in chemically activated carbons undergoes polymerization reactions besides physical adsorption. Several siloxanes were identified and characterized together with some organic volatile compounds such as toluene and limonene.

Resumen

Hoy en día la protección del medio ambiente es un tema de interés. Cuando la materia orgánica se somete a condiciones de digestión anaerobia, se forma el llamado biogás; su alto contenido de metano lo convierte en un combustible viable para los motores de combustión, por lo que las emisiones de efecto invernadero se pueden reducir y también producir energía. En plantas de tratamiento de aguas residuales se lleva a cabo un proceso de digestión anaeróbica donde el biogás formado se utiliza en equipos de recuperación de energía. Otros compuestos como sulfuro de hidrógeno, compuestos halogenados y siloxanos se volatilizan en el proceso de digestión, pudiendo dañar el equipo de recuperación de energía, ya que pueden causar corrosión (H_2S) o abrasión cuando se forman cristales de dióxido de silicio debido a la descomposición del siloxano a causa de las altas temperaturas y presiones alcanzadas dentro del motor de combustión. La purificación de biogás se lleva a cabo utilizando filtros de carbón activado que adsorben cualquier impureza presente en el biogás. Aunque existen vías regenerativas para estos carbones activados, las tasas de regeneración obtenidas no son lo suficientemente buenas porque los siloxanos están fuertemente adsorbidos y, además, sufren reacciones causadas por el propio carbón activado.

Este documento tiene como objetivo identificar qué compuestos se adsorben en el carbón activado utilizado en las plantas de tratamiento de aguas residuales que utilizan GC-MS. También tiene como objetivo estudiar qué interacciones se producen en el proceso de adsorción y cómo estas interacciones afectan a los siloxanos que se adsorben. De acuerdo con estos propósitos, se ha desarrollado un método analítico para el análisis cromatográfico usando GC-MS y se han analizado varios carbones activados para identificar y cuantificar los compuestos adsorbidos. Se ha realizado un método adecuado para la cuantificación de siloxanos en solución de THF. Los resultados obtenidos muestran que los siloxanos adsorbidos en los carbones químicamente activados sufren reacciones de polimerización además de la adsorción física. Se

identificaron y caracterizaron varios siloxanos junto con algunos compuestos orgánicos volátiles tales como tolueno y limoneno.

Resum

Actualment, la protecció del medi ambient és un tema d'interès. Quan la matèria orgànica experimenta condicions de digestió anaeròbia, forma l'anomenat biogàs; el seu alt contingut en metà el converteix en un combustible viable per als motors de combustió, de manera que es poden reduir les emissions d'efecte hivernacle i també produir energia. A les plantes de tractament d'aigües residuals es realitza un procés de digestió anaeròbia on s'utilitza el biogàs en equips de recuperació d'energia. Altres compostos com el sulfur d'hidrogen, els compostos halogenats i els siloxans es volatilitzen en el procés de la digestió, potencialment perjudicial per als equips de recuperació d'energia, ja que poden provocar corrosió (H_2S) o abrasió quan es formen cristalls de diòxid de silici a causa de la descomposició dels siloxans provocat per les altes temperatures i pressions assolides a l'interior del motor de combustió. La purificació del biogàs es realitza mitjançant filtres de carbó activat que adsorbeixen qualsevol impuresa present en el biogàs. Tot i que existeixen vies regeneratives d'aquests carbons activats, les taxes de regeneració obtingudes no són prou bones perquè els siloxans són fortament adsorbits i, a més, pateixen reaccions causades pel mateix carbó activat.

Aquest article pretén identificar quins compostos s'absorbeixen en el carbó activat utilitzat en plantes de tractament d'aigües residuals utilitzant un cromatògraf GC-MS. També té com a objectiu estudiar quines interaccions es donen en el procés d'adsorció i com aquestes interaccions afecten els siloxans adsorbits.

D'acord amb aquest propòsit, s'ha desenvolupat un mètode analític d'anàlisi cromatogràfic amb GC-MS i s'han analitzat diversos carbons activats per identificar i quantificar els compostos adsorbits. S'ha realitzat un mètode adequat per a la quantificació de siloxans en la solució de THF. Els resultats obtinguts mostren que els siloxans adsorbits en carbons activats químicament experimenten reaccions de polimerització a més d'adsorció física. S'han identificat i caracteritzat diversos siloxans juntament amb alguns compostos orgànics volàtils com el toluè i el limonè.

Introducció

La descomposició biològica de la matèria orgànica en condicions anaeròbies dona lloc a la formació de l'anomenat biogàs, constituït principalment per metà (CH_4) i diòxid de carboni (CO_2). L'elevada concentració de metà del biogàs (50% - 60%) fa que es pugui utilitzar com a combustible d'equips de recuperació energètica, ja sigui energia elèctrica i/o tèrmica^{1,2}. Evitar les emissions de metà, un dels gasos d'efecte hivernacle (diòxid de carboni, metà, oxid nitrós i gasos fluorats segons la EPA¹), i alhora reduir el consum de combustibles fòssils és beneficiós pel medi ambient i ofereix la possibilitat d'obtenir energia de manera renovable.

A més dels components principals, el biogàs conté traces de compostos orgànics volàtils o COVs (benzè, toluè, etilbenzè, xilens, etc.), de sulfur d'hidrògen i de compostos halogenats que en el procés de combustió reaccionen formant àcid sulfúric, àcid fluorhídric o clorhídric que provoquen corrosió en els equips.

Els siloxans són compostos organometàl·lics que es troben dins de la família de les silicones caracteritzats per un enllaç silici-oxigen formant cadenes alternades (-O-SiR₂-O-) amb les cadenes orgàniques, R, unides a l'àtom de silici. Es classifiquen en dos grups: els siloxans lineals, que s'indiquen amb una L i el número d'àtoms de silici que el formen (L2, L3, etc.); i els siloxans cíclics, indicats amb una D seguit pel número d'àtoms de silici que el formen (D3, D4, etc.). Els més comuns són l'hexametildisiloxà (L2), l'octametiltrisiloxà (L3), el decametiltetrasiloxà (L4), l'hexametilciclotrisiloxà (D3), l'octametilciclotetrasiloxà (D4), el decametilciclopentasiloxà (D5) i el dodecametilciclohexasiloxà (D6)³⁻⁹.

S'utilitzen en múltiples aplicacions com per exemple en la producció de silicones, com a olis essencials en productes d'ús diari com sabons o productes de bellesa, en electrònica, en productes de neteja, en instruments de cuina o en aparells mèdics, entre d'altres^{10,11}. Degut al seu ús generalitzat, a l'elevada estabilitat enfront als agents atmosfèrics i al fet

¹ United States Environmental Protection Agency

que són bioacumulables, els siloxans representen un risc pel medi ambient¹², ja que poden provocar efectes tòxics com respostes immunològiques adverses i danys en ronyons i fetge¹³.

A excepció del D3 i L2, que tenen una solubilitat en aigua de 1.56 mg/L (25°C) i 0.93 mg/L (25°C) respectivament, els siloxans presenten una baixa sol·lubilitat en aigua (<0.04 mg/L) i queden adsorbits als fangs actius en les estacions depuradores. Durant el procés de digestió anaeròbia, aquests siloxans es volatilitzen passant a formar part del biogàs generat¹⁴. La combustió dels siloxans presents al biogàs dona lloc a la formació de cristalls de diòxid de silici o sílice que provoquen abrasions en els motors dels equips energètics. Tots aquests efectes suposen que els equips de recuperació energètica patiran una reducció significativa de l'eficàcia, així com un augment del cost de manteniment i una reducció de la vida útil dels equips^{15,16}.

L'adsorció mitjançant carbó activat s'utilitza des de fa més de vint anys per a eliminar compostos orgànics volàtils i compostos halogenats de les aigües residuals¹⁷, i més recentment del biogàs^{18,19}. La capacitat d'adsorció pel sulfur d'hidrogen és més reduïda que en COVs, però es pot incrementar afegint iodur de potassi al carbó activat²⁰.

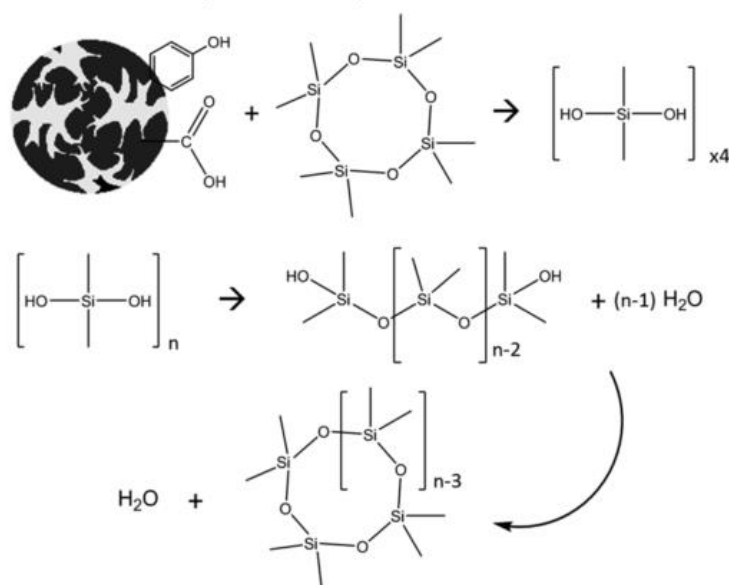


Figura 1. Mecanisme proposat per a la polimerització del D4.²¹

Els siloxans adsorbits en carbó actiu també s'eliminen del biogàs utilitzant filtres de carbó activat, on queden adsorbits físicament observant-se una relació entre el volum total de porus, V_t en $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, i la capacitat d'adsorció de siloxans en carbó activat. A més a més però, poden patir reaccions de polimerització promogudes per la presència de grups funcionals amb àtoms d'oxigen a la superfície del carbó activat, com és el cas dels carbons activats mitjançant H_3PO_4 on predominen els grups fenòlics i carboxílics (Figura 1). Tot i que aquests grups funcionals permeten una major capacitat d'adsorció de siloxans, l'elevat pes molecular dels polímers formats (D7, D8, D9, etc.) redueix l'efectivitat de la desorció tèrmica a causa de la poca volatilitat d'aquests compostos, impeding una correcta regeneració del carbó activat esgotat²¹.

El Laboratori d'Enginyeria Química i Ambiental (LEQUIA) és un grup de recerca de l'Institut de Mediambient a la Universitat de Girona que centra la seva activitat en la recerca i innovació científica en el tractament d'efluents. En aquest grup de recerca es duu a terme, entre altres línies d'investigació, l'estudi de la millora de l'eficiència de l'adsorció per a l'eliminació de siloxans en biogàs.

Objectives

The objectives aimed in this project are:

- Identify and characterize activated charcoal adsorbed siloxanes and any other compounds that are usually present in WWTP activated charcoals.
- To build up a chromatography analysis method suitable for using on gas chromatography – mass spectroscopy detector (GC-MS) which is able to quantify siloxanes extracted from exhausted activated charcoal using THF.
- To study the interactions between siloxanes and activated charcoal and its mechanisms, which include physical adsorption properties and polymerization reactions.

Objectius

Els objectius d'aquest treball de final de grau són:

- Identificar i caracteritzar els siloxans adsorbits en el carbó activat, així com altres compostos presents en carbons activats provinents de EDARs.
- Crear un mètode d'anàlisi mitjançant un cromatògraf de gasos-masses (GC-MS) viable per a analitzar els siloxans adsorbits en mostres de carbó activat exhaurit.
- Estudiar les interaccions que es puguin produir durant l'adsorció d'aquests compostos i els seus mecanismes, els quals inclouen

Materials i mètodes

Reactius i carbons activats emprats

Els reactius utilitzats en aquest treball han sigut: hexà 97% (Sigma-Aldrich), tetrahidrofurà (THF) anhidre 99,9% (Sigma-Aldrich), heptà 98,5% (Panreac), toluè 99,9% (Sigma-Aldrich), llimonè 95% (Merck), hexametildisiloxà (L2) 98,5% (Sigma-Aldrich), decametiltetrasiloxà (L4) 97% (Sigma-Aldrich), dodecametilpentasiloxà (L5) 97% (Sigma-Aldrich), hexametilciclotrisiloxà (D3) 98% (Sigma-Aldrich), octametilciclotetrasiloxà (D4) 98% (Sigma-Aldrich), decametilciclopentasiloxà (D5) 97% (Sigma-Aldrich).

Els carbons activats amb els que s'han realitzat els experiments són: Airpel (Desotec, Bèlgica), Norit (Cabot Corporation, EE.UU.), Nuchar (MeadWestvaco, EE.UU.), Centaur (Calgon Carbon, EE.UU.), F300 (Chemviron Carbon, Bèlgica). La procedència i activació d'aquests carbons es troba detallat a la Taula 1.

Taula 1. Nom, procedència, tipus d'activació i volum total de porus, V_T , de cadascun dels carbons utilitzats²²

Carbó activat	Procedència	Activació	V_T (cm ³ g ⁻¹)
<i>Centaur</i>	Carbó	Vapor	0.45
<i>F300</i>	Carbó	Vapor	0.71
<i>Airpel</i>	Antracita	Vapor	0.46
<i>Aquasorb</i>	Coco	Altres químics	1.09
<i>Nuchar</i>	Fusta	H ₃ PO ₄	1.52
<i>RB3</i>	Torba	Vapor	0.53
<i>Nuchar Silpure</i>	Fusta	H ₃ PO ₄	0.85
<i>Nuchar Silpure W</i>	Fusta	H ₃ PO ₄	1.22
<i>Norit</i>	Carbó	Vapor	0.65

Determinació de les corbes de ruptura de siloxans en presència de COVs

Les capacitats d'adsorció de L2, D4 i D5 així com de toluè i llimonè per cada carbó activat s'han obtingut a partir de les respectives corbes de ruptura. S'han determinat fent passar un corrent gasós de N₂ amb diferents concentracions dels 5 reactius i amb un cabal de 200 mL/min a través d'una columna de vidre de 7 mm de diàmetre intern reblerta amb 250 mg de carbó activat, que prèviament s'ha triturat amb una minipicadora Moulinex Multitrio de 400W i tamisat amb una tamisadora Filtra FTL-0150, separant el gra d'entre 212 i 425 nm. Per a controlar el cabal s'ha utilitzat un controlador màssic (Alicat Scientific). Per aconseguir les concentracions desitjades de siloxans i COVs en un mateix corrent gasós s'ha fet bombollear N₂ en 5 ampolles de rentat de gasos que contenen cadascun dels reactius. L'esquema experimental es pot veure a la Figura 2.

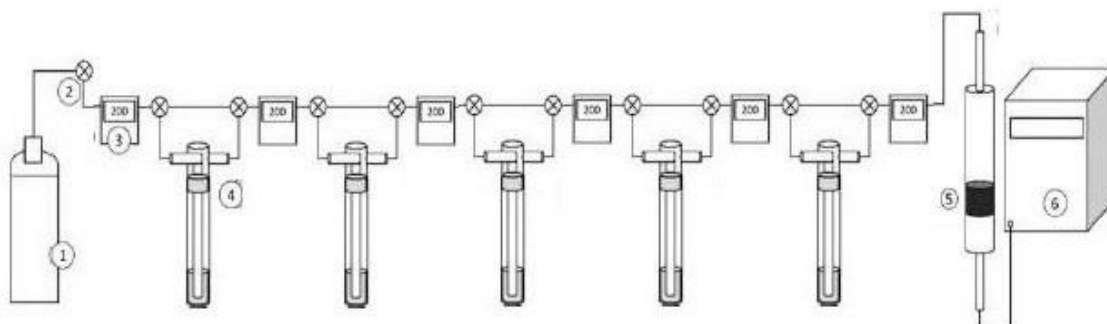


Figura 2. Esquema del muntatge experimental per a la determinació de les corbes de ruptura. [1] Nitrògen; [2] Vàlvula; [3] Controlador màssic; [4] Ampolla de rentat de gasos; [5] Columna reblerta; [6] GC-FID.

Variant el cabal de sortida de cada ampolla, mitjançant un controlador màssic, es pot aconseguir la concentració desitjada de cada siloxà així com de cadascun dels COVs en el corrent de sortida. La composició del corrent gasós resultant es troba tabulada a la Taula 2. Finalment, 1 mL del corrent gasós a la sortida de la columna reblerta amb el carbó activat, s'ha analitzat amb un GC-FID (CP3800, Varian) cada 10 minuts.

Taula 2. Composició del corrent gasós utilitzat per a la determinació de les corbes de ruptura.

Compost	Concentració mg m ⁻³
L2	380
D4	1892
D5	2064
Toluè	3886
Llimonè	752

Extracció de carbons activats exhaurits

Selecció del dissolvent

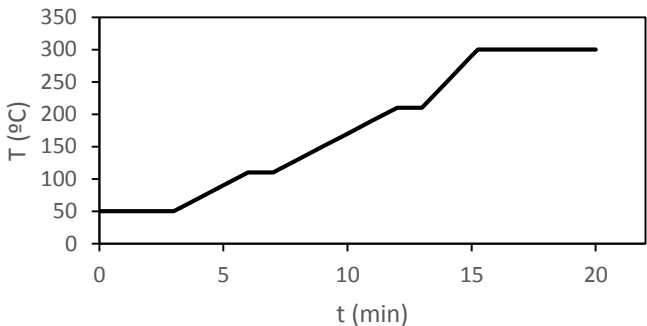
Per tal de maximitzar l'eficiència d'extracció, el dissolvent que s'utilitzi ha de ser capaç d'extreure de la matriu i dissoldre els analits en qüestió. Tenint en compte la solubilitat i la polaritat dels compostos disponibles, s'han realitzat experiments amb tetrahidrofurà i hexà.

Mètode d'anàlisi cromatogràfic

Les condicions cromatogràfiques d'anàlisi òptimes per aconseguir una bona selectivitat i especificitat s'han determinat després de realitzar diferents tests de laboratori. El mètode utilitzat es troba detallat a la Taula 3.

S'ha fet servir un cromatògraf de gasos Agilent 7820A (Agilent Technologies, EEUU) acoblat a un espectròmetre de masses Agilent 5977E MSD (Agilent Technologies, EEUU).

Taula 3. Mètode d'anàlisi cromatogràfic utilitzat amb el GC-MS.

Paràmetre	Condicions
Temperatura del injector	250 °C
Temperatura del detector	250 °C
Gas portador	Heli 99.99%
Injecció	Manual, SCAN, 2 µL amb split (20:1)
Columna	Agilent DB 5MS de 30 m i 0,25 mm de diàmetre
Cabal de columna	1.2 mL/min
Solvent Delay	2 min
Rampa de temperatura	

Extracció i anàlisi cromatogràfic

El procediment que s'ha dut a terme per a realitzar les extraccions és el següent:

- La mostra de carbó activat en format pellet es tritura amb una minipicadora Moulinex Multitrio de 400W i es tamisa amb una tamisadora Filtra FTL-0150, separant per a l'extracció el gra d'entre 212 i 415 nm.
- En un tub de centrífuga de 10 mL prèviament tarat es diposita una quantitat de carbó activat d'aproximadament 0,25 g, s'anota el pes exacte, s'afegeixen 10 mL de dissolvent amb una micropipeta i es tapa.
- S'agita durant 2 minuts en un vortex i tot seguit s'agita 30 minuts en un agitador orbital GFL 3005 a 250 rpm.
- Es centrifuga durant 5 minuts a 6.500 rpm utilitzant una centrífuga Hettrich EBA-21.

- Amb una xeringa de 5 mL s'extreuen 5 mL de sobrenedant i es filtren amb un filtre Milipore de 0.45 µm.
- En cas de ser necessari, es dilueix la mostra a partir d'alíquotes del filtrat i dissolvent, utilitzant les micropipetes de 0,1 i 1 mL, i matrassos aforats de 10 mL. Es guarden en vials d'1,5 mL.
- 2 µL de la dissolució de THF s'injecten al GC-MS amb una xeringa SGE 10F (Trajan, Australia) de 10 µL.

Cadascuna de les anàlisis cromatogràfiques es realitza per triplicat ja que en la injecció de mostra de forma manual en un cromatògraf de gasos hi ha una gran probabilitat d'error humà.

Quantificació dels analits dissolts en THF

La quantificació dels analits presents la dissolució de THF s'ha realitzat construint rectes de calibrat per cadascun d'ells. S'ha analitzat un blanc i patrons de diferents concentracions per cadascun dels analits, en el rang des d'1 mg/L fins a 500 mg/L, amb 7 punts i 3 rèpliques per punt (N = 21).

A partir de la concentració de la dissolució de THF i del pes de carbó activat utilitzat en l'extracció es determina la quantitat d'analits per gram de carbó activat (mg analit/g carbó activat) utilitzant l'equació següent (Eq. 1):

$$\chi_i = \frac{V_{ext} \times C_i \times D}{m_{AC}}$$

Eq. 1

On χ_i és la relació en miligramms d'analits presents en la dissolució de THF per gram del carbó activat; V_{ext} el volum en litres utilitzat per realitzar l'extracció; C_i la concentració de l'analit, i , en mg/L de THF; D la dilució aplicada en cas de ser necessari; i m_{AC} la massa de carbó activat en grams utilitzada en l'extracció.

Selectivitat i especificitat

Prèviament a l'anàlisi quantitatiu dels patrons s'han realitzat diversos tests de laboratori analitzant una mostra real. Comparant el cromatograma d'una barreja dels analits en dissolvent amb el de la mostra s'han identificat els pics corresponents als compostos que s'han de quantificar. Per assegurar una bona selectivitat i especificitat s'ha modificat la rampa de temperatures i el cabal utilitzat en el mètode d'anàlisi del cromatògraf fins a observar una bona separació dels pics i comprovar que no hi ha interferents que puguin alterar la senyal dels l'analits.

Precisió (repetibilitat) i exactitud

La repetibilitat es defineix com la precisió en els anàlisis de replicats en un espai de temps curt. La repetibilitat d'un mètode s'obté a partir de la desviació estàndard i de la mitjana dels resultats obtinguts en, com a mínim, sis rèpliques d'una mateixa concentració o tres rèpliques de tres concentracions diferents que cobreixin el rang de quantificació²³. A partir d'aquestes dades es calcula el coeficient de varianza dels resultats obtinguts mitjançant l'equació següent:

$$\%RSD = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$$

Eq. 2

On %RSD és el coeficient de varianza, σ és la desviació estàndard i \bar{x} la mitjana dels valors obtinguts.

L'exactitud d'un mètode equival a la diferència entre la mitjana dels valors mesurats i el valor acceptat com a correcte²³ (Eq. 3).

$$\%Error = \frac{|\mu - \bar{x}|}{\mu} \times 100$$

Eq. 3

On μ és el valor acceptat com a correcte i \bar{x} és la mitjana dels valors mesurats.

En aquest treball s'ha calculat a tres nivells de concentració: 1 mg/L, 50 mg/L i 100 mg/L, amb tres replicats per cada concentració ($N = 9$). És important comprovar l'exactitud i la precisió del mode de calibratge per saber que les desviacions que es puguin obtenir en els resultats de les mostres provenen, precisament, de la matriu de la mostra, i no per la variabilitat intrínseca del mètode d'anàlisi.

Límit de detecció (LOD) i límit de quantificació (LOQ)

El límit de detecció es defineix com el senyal mínim que és detectable o diferenciable del soroll de fons. S'ha calculat a partir dels resultats del blanc dels nou patrons utilitzats en la calibració aplicant l'equació següent (Eq. 4):

$$S_{LOD} = S_{bl} + k\sigma_{bl}$$

Eq. 4

On S_{LOD} és el límit de detecció de senyal; S_{bl} és la senyal del blanc; σ_{bl} és la desviació estàndard del blanc; i k és una constant. Per a determinar el límit de detecció, k té un valor de 3, de manera que:

$$S_{LOD} = S_{bl} + 3\sigma_{bl}$$

Eq. 5

El límit de quantificació es calcula de manera similar al límit de detecció, però variant el valor de k (Eq. 6)

$$S_{LOQ} = S_{bl} + 10\sigma_{bl}$$

Eq. 6

Resultats i discussió

Selecció del dissolvent

S'ha escollit el tetrahidrofuran com a dissolvent, ja que permet l'extracció quantitativa dels analits presents a la mostra, fins i tot de compostos polars com els silanols ²⁴, i no interfereix amb la senyal dels compostos a quantificar. Tot i que l'hexà també extreu correctament la majoria de compostos, la senyal del dissolvent surt amb un temps de retenció molt proper al de l'hexametildisiloxà (L2) (Taula 4), implicant una bona selectivitat.

Taula 4. Temps de retenció (RT) per compostos i dissolvents

	L2	Tolue	D3	D4	Llimonè	L4	D5	L5	THF	Hexà
RT (min)	2.20	3.21	4.02	6.29	6.75	7.17	8.19	9.09	1.74	2.11

Selectivitat i especificitat

Després de perfeccionar el mètode d'anàlisi cromatogràfic, descrit a la pàgina 12, s'obté un cromatograma on els diferents analits surten a temps de retenció prou separats, assegurant la bona selectivitat del mètode.

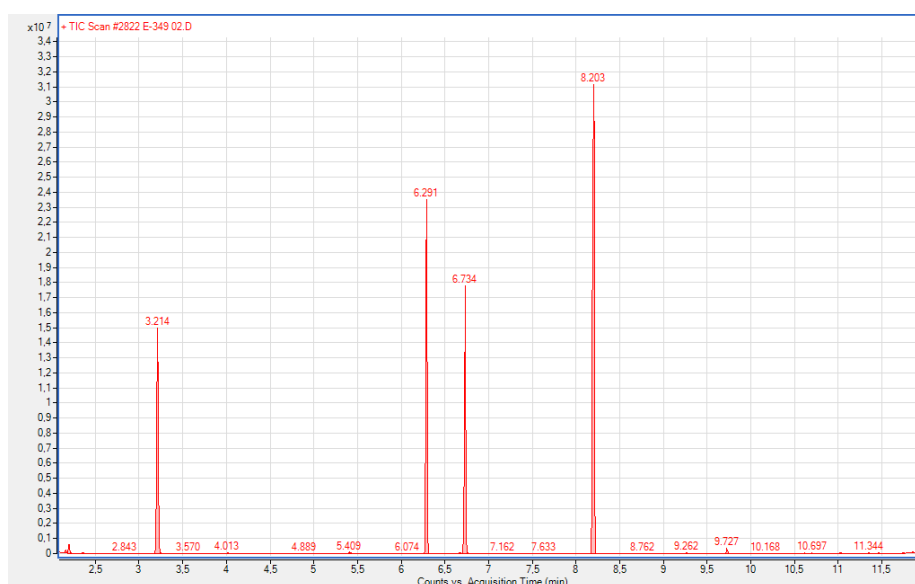


Figura 3. Cromatograma de l'extracció de la mostra 349. D'esquerra a dreta: toluè a RT=3.2; D3 a RT=4.01; D4 a RT=6.29; llimonè a RT=6.73; D5 a RT=8.2.

Per altra banda, l'especificitat del mètode s'ha comprovat analitzant una mostra de carbó provinent d'una EDAR i observant que no hi ha presència d'interferents en els temps de retenció dels compostos a quantificar. Mitjançant la base de dades del NIST, l'anàlisi de l'espectre de masses de cadascun dels pics en busca dels ions corresponents tabulats a la Taula 5 ha assegurat que la senyal obtinguda prové únicament dels compostos desitjats.

Taula 5. Compostos, temps de retenció (RT) i ions respectius

Compost	Abreviatur	RT (min)	Ions (m/z)
<i>Hexametildisiloxà</i>	L2	2,21	147, 73
<i>Dimetilsilandiol</i>	L1-diol	2,23	77, 45, 62
<i>Toluè</i>		3,22	91, 92, 65, 39
<i>Hexametilciclotrisiloxà</i>	D3	4,03	207, 96, 191, 133
<i>Octametiltrisiloxà</i>	L3	4,90	73, 103, 133, 147, 221
<i>Tetrametil-1,3-disiloxandiol</i>	L2-diol	5,17	133, 151
<i>Octametiltetraciclosiloxà</i>	D4	6,30	73, 281, 265
<i>Llimonè</i>		6,75	68, 93, 67, 79, 94, 121, 136
<i>Decametiltetrasiloxà</i>	L4	7,16	73, 191, 207, 279, 295
<i>Hexametil-1,5-trisiloxandiol</i>	L3-diol	7,30	96, 133, 191, 207
<i>Decametilpentaciclosiloxà</i>	D5	8,20	73, 267, 355
<i>Octametil-1,7-tetrasiloxandiol</i>	L4-diol	8,95	281, 265, 133, 207, 73
<i>Dodecametilpentasiloxà</i>	L5	9,08	281, 147, 73, 369, 282
<i>Dodecametilciclohexasiloxà</i>	D6	9,72	73, 341, 429
<i>Decametil-1,9-pentasiloxandiol</i>	L5-diol	10,05	267, 355
<i>Tetradecametilhexasiloxà</i>	L6	10,20	73, 147, 221, 222, 281
<i>Tetradecametilcicloheptasiloxà</i>	D7	10,61	147, 415, 503

Resultats del calibratge

Les rectes patró obtingudes es mostren a la Figura 4, la Figura 5, la Figura 6 i la Figura 7.

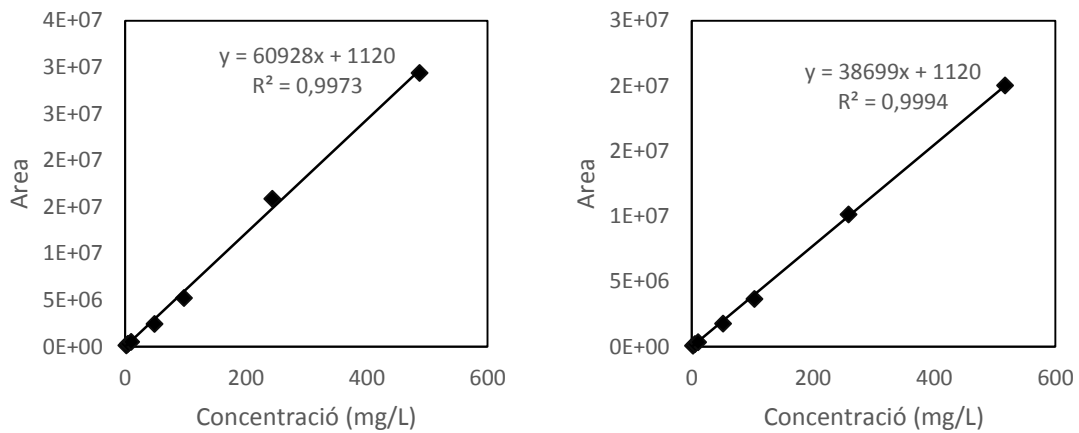


Figura 4. Rectes de calibrat per L2 (esquerra) i Toluè (dreta)

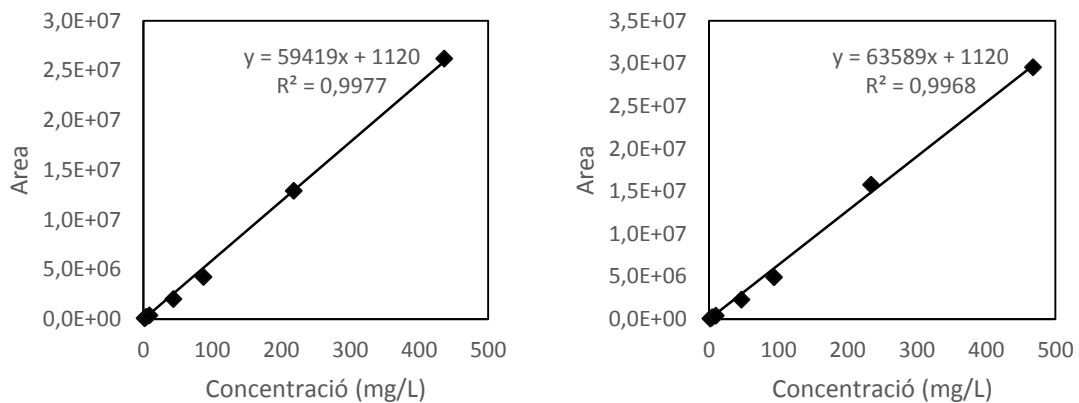


Figura 5. Rectes de calibrat per D3 (esquerra) i D4 (dreta)

En tots els casos les rectes patró tenen un coeficient de correlació molt proper a 1 en un ampli rang de concentracions. La quantificació dels compostos presents en THF es pot utilitzar fins a concentracions de 500 mg/L aproximadament. A partir d'aquí els coeficients de correlació disminueixen dràsticament, evidenciant una pèrdua de linealitat.

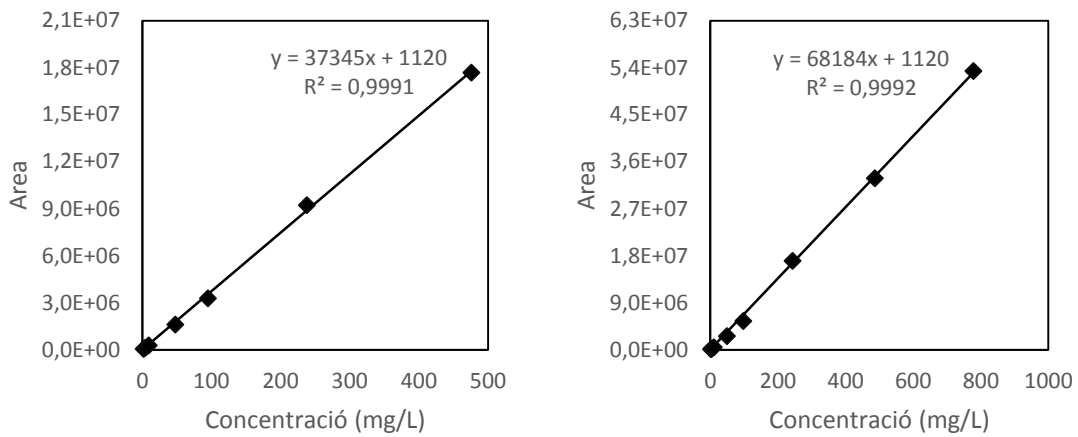


Figura 6. Rectes de calibrat per Limonè (esquerra) i L4 (dreta)

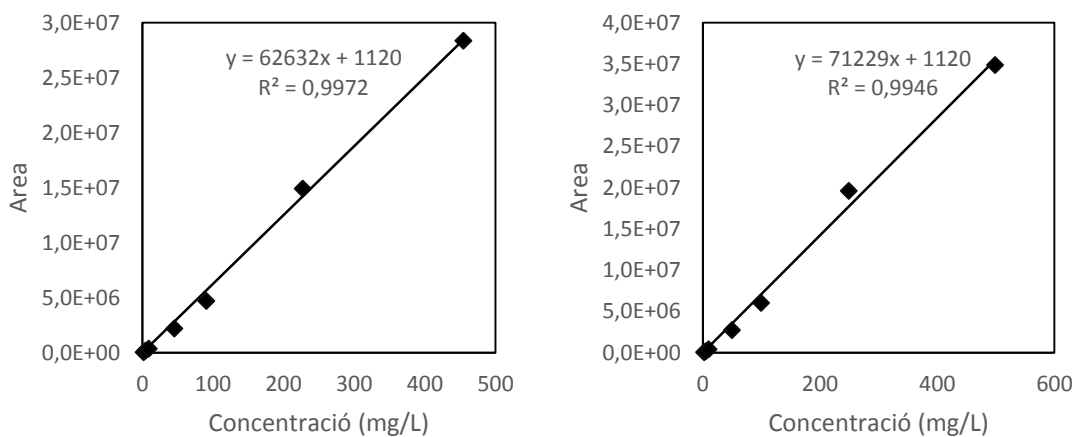


Figura 7. Rectes de calibrat per D5 (esquerra) i L5 (dreta)

Precisió i exactitud

La precisió del mètode es troba tabulat a la Taula 6. S'ha obtingut a partir dels resultats de les dissolucions preparades amb una concentració coneguda de cada analit (1 mg/L, 50 mg/L i 100 mg/L). Per tots els compostos estudiats, la precisió del mètode, %RSD, es troba per sota del 10%. Es considera que un mètode és exacte quan l'error entre la concentració teòrica i la mitjana dels valors experimentals no supera el 10%, utilitzant l'equació abans descrita (Eq. 3).

Taula 6. Límits de detecció i quantificació, precisió i exactitud per a les tres concentracions

Paràmetre	L2	Tolue	D3	D4	Llim.	L4	D5	L5
LOD (mg/L)	0,006	0,006	0,006	0,006	0,004	0,004	0,003	0,003
LOQ (mg/L)	0,019	0,021	0,021	0,019	0,012	0,015	0,011	0,011
%RSD	9,64	6,42	9,56	9,38	4,90	7,57	5,17	6,60
Precisió i Exactitud								
1 mg/L	\bar{x} (mg/L)	1,04	1,06	1,02	1,09	1,08	1,10	1,09
	%RSD	5,40	6,08	7,48	8,98	9,86	5,34	9,20
	%Error	4,1	5,9	1,8	8,5	7,5	10,4	8,7
50 mg/L	\bar{x} (mg/L)	51,05	47,54	51,01	50,76	51,05	53,48	53,85
	%RSD	6,54	1,15	2,64	5,33	4,87	8,94	9,98
	%Error	2,1	4,9	2,0	1,5	2,1	6,9	7,7
100 mg/L	\bar{x} (mg/L)	107,65	109,25	100,99	94,18	108,11	93,65	97,64
	%RSD	9,41	7,65	9,16	9,98	2,84	7,14	6,48
	%Error	7,7	9,2	1,0	5,8	8,2	6,3	2,4

Límit de detecció (LOD) i límit de quantificació (LOQ)

Els límits de detecció i quantificació obtinguts a partir de l'anàlisi del blanc per cadascun dels compostos utilitzant les equacions 5 i 6 descrites a l'apartat de metodologia es troben tabulats a la Taula 6. Es considera que els resultats són acceptables ja que el coeficient de varianza no supera en cap cas el 10%.

Anàlisi de carbons activats exhaurits

Els diferents carbons activats que s'han estudiat en aquest treball s'han saturat al laboratori amb L2, D4, D5, toluè i llimonè seguint el procediment descrit a les pàgines 11 i 7. La Figura 8 recull els resultats obtinguts a l'analitzar les dissolucions de THF procedents de l'extracció dels carbons activats saturats. Els carbons activats amb H_3PO_4 o bé amb altres químics, com són Aquasorb, Nuchar, Silpure i Silpure W presenten una elevada concentració de D5 i en segon lloc D4. No és d'extranyar, ja que l'activació química ofereix una superfície amb un elevat nombre de grups carboxílics i fenòlics, que afavoreixen l'adsorció de siloxans. Tal i com era d'esperar, els carbons activats Airpel, Centaur, F300, RB3, els quals han estat activats mitjançant vapor, tenen una concentració de siloxans d'entre 100-150 mg/g, molt inferior als 250-400 mg/g dels carbons activats químicament.

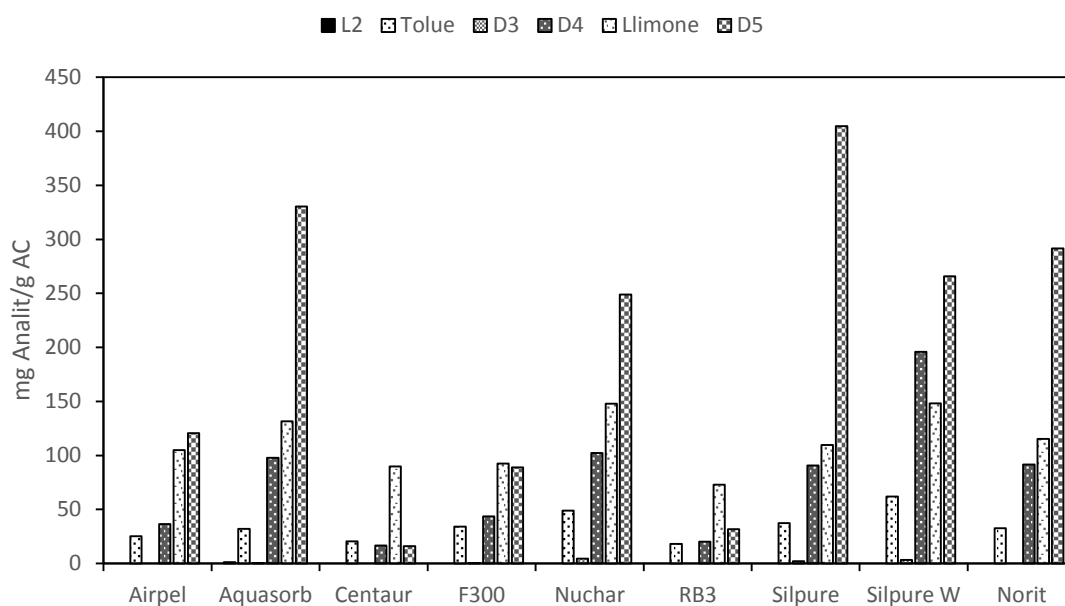


Figura 8. Concentració dels analits trobats en THF utilitzat per a l'extracció del carbó activat en mg/g.

Centrant l'atenció en el D4, es pot apreciar la relació entre el volum total de porus, V_T , tabulat a la Taula 1, i la capacitat d'adsorció del carbó activat. A mesura que augmenta el V_T , també augmenta la capacitat d'adsorció del D4, essent en ordre creixent de V_T : Centaur, RB3, Airpel, F300, Norit, Silpure, Aquasorb, Nuchar i Silpure W. Tot i que Silpure

W consta d'un volum total de porus inferior al de Nuchar, el tractament químic especialitzat en l'adsorció de siloxans d'aquest carbó activat fa que sigui el que més afinitat presenta cap al D4.

Els percentatges elevats de toluè i llimonè que es poden observar pels carbons activats Airpel i RB3 en la Figura 9 provenen d'un problema amb els controladors massics en el calibratge de les proves d'adsorció. Un cop solucionat, es van tornar a obtenir percentatges de recuperació iguals o inferiors al 100%.

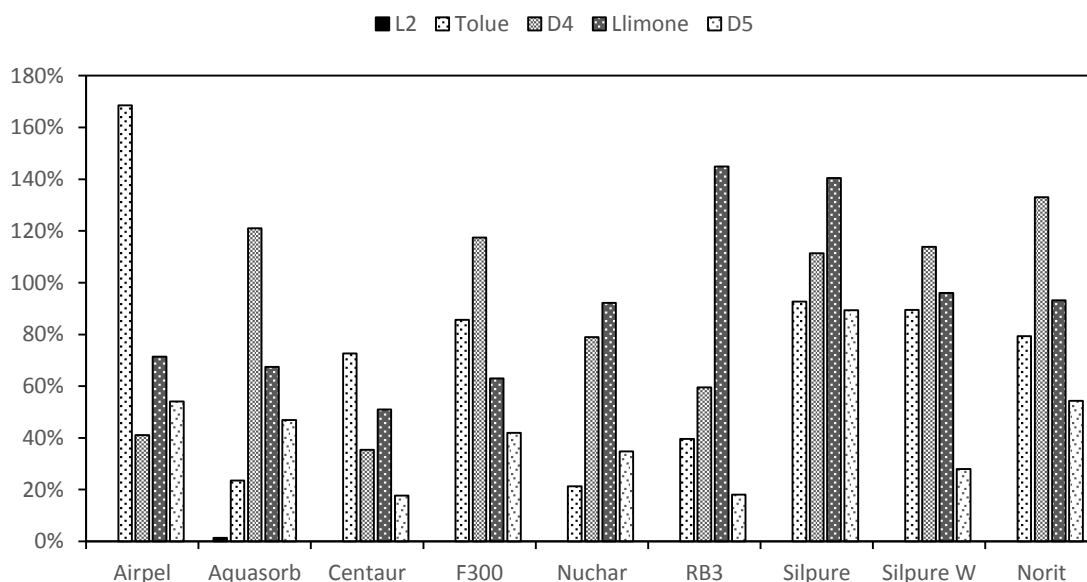


Figura 9. Relació en % entre la capacitat obtinguda a partir dels resultats d'adsorció i la obtinguda en l'extracció amb THF del carbó activat.

Comparant les capacitats d'adsorció del carbó activat calculades durant el procés d'adsorció i les calculades a partir de la concentració dels analits en THF durant el procés d'extracció, tal i com mostra la Figura 9, es pot veure com pels carbons activats Aquasorb, F300, Silpure i Silpure W s'ha obtingut un percentatge de recuperació de D4 superior al 100%. En canvi, tot i que el D5 és el compost que es troba més concentrat en els carbons activats químicament, els resultats indiquen que hi ha hagut pèrdua de D5 i un augment de D4 respecte a les quantitats inicialment calculades.

Per trobar una explicació a aquest fet, s'han de comprovar la resta de siloxans i silanols presents en les anàlisis. La Figura 10 mostra les arees obtingudes per a siloxans diferents de D4 i D5. El baix percentatge de recuperació calculat anteriorment s'explica per la important presència de D3, D6 i D7 observada en carbons activats químicament. La formació de siloxans amb un número elevat d'àtoms de Si ($N > 5$), els quals no s'han utilitzat en cap de les proves d'adsorció o d'extracció, és la prova que els carbons activats químicament afavoreixen les reaccions de polimerització dels siloxans. Aquestes reaccions també depenen del V_T , ja que com major sigui el volum del porus, molècules més grans podran entrar-hi. Tal i com es pot comprovar a la Figura 10, els carbons activats Nuchar i Silpure W, amb $V_T = 1.52 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ i $V_T = 1.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, són els que mostren un major grau de polimerització.

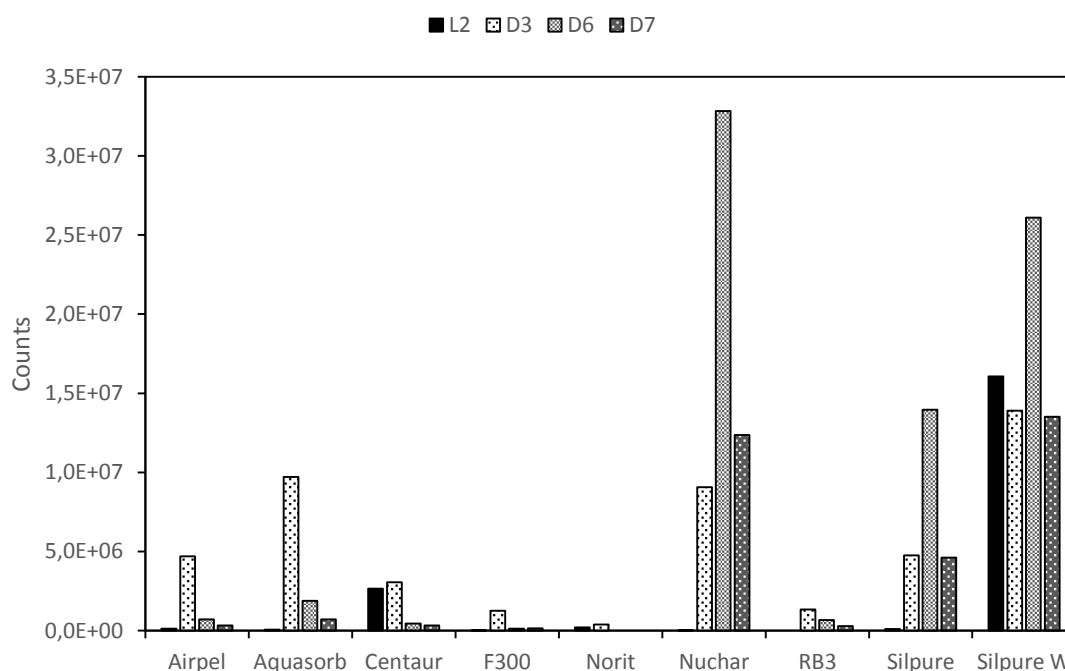


Figura 10. Arees obtingudes per a siloxans diferents de D4 i D5.

Per acabar, la Figura 1 proposa un mecanisme de polimerització a través d'intermedis com el dihidroxidimetilsilà (L1-diol). El dimetisilandioli té molta tendència a la dimerització, formant ràpidament tetrametil-1,3-dihidroxisiloxà (L2-diol). Tenint en compte que les característiques de la superfície promouen l'obertura dels anells dels

siloxans cíclics, és plausible pensar que el procés de polimerització es duu a terme a través d'intermedis que són o parts o anells oberts complets com L4-diol o bé L3-diol. Per tal de comprovar la veracitat d'aquesta hipòtesi, a la Figura 11 es poden veure les àrees obtingudes per cadascun dels dihidroxisiloxans identificats en l'anàlisi cromatogràfic. En els carbons activats, Airpel, Aquasorb, Centaur, F300 hi ha presència majoritària de L4-diol provinent de l'obertura del D4 amb petites concentracions de L3-diol. Ja que l'hexametil-1,5-trisiloxandiol (L3-diol) no s'ha utilitzat en el procés de saturació ni tampoc el D3, és plausible pensar que prové de l'obertura i posterior trencament de l'anell de D5, formant L2-diol i L3-diol. En el cas de Silpure W, aquesta hipòtesi és més ferma ja que hi ha presència de L5-diol.

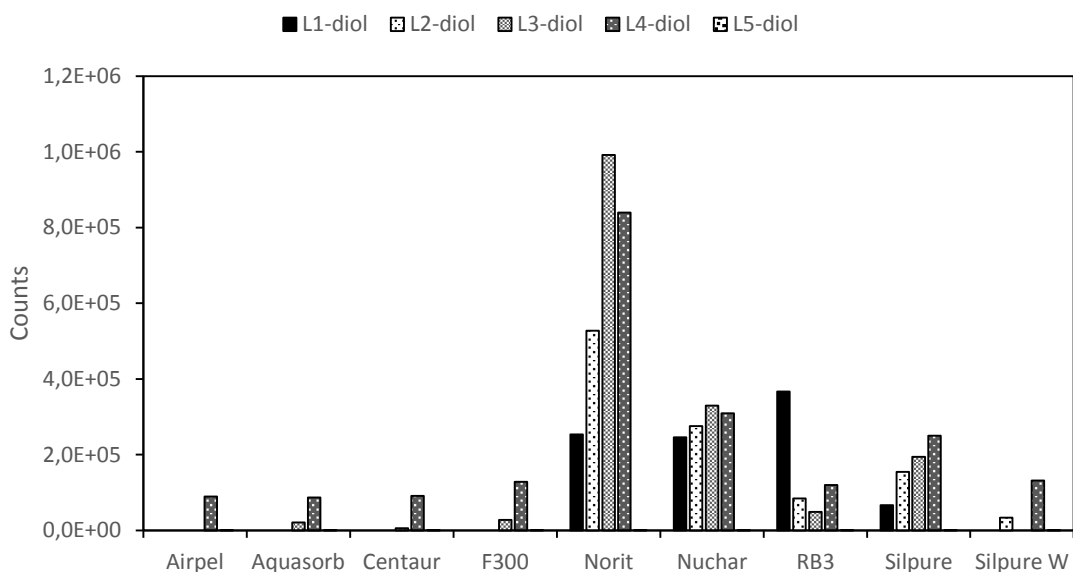


Figura 11. Àrees dels diferents siloxanodiols trobats en les anàlisis cromatogràfiques dels extractes dels carbons activats.

La presència d'aquests compostos en diferents concentracions per cadascun dels carbons activats restants evidencia que el procés de polimerització efectivament es duu a terme a través d'intermedis α - ω -dihidroxisiloxà.

Conclusions

Throughout this project various objectives have been achieved:

- A selective, specific, sensitive, precise and accurate chromatographic method has been created, as it is shown in Taula 6. It allows the identification and quantification of siloxanes and compounds that have been adsorbed in activated charcoal from WWTPs.
- It has been possible to identify and characterize the most common siloxanes and organic volatile compounds in activated charcoal from WWTPs, such as L2, D4, D5, toluene, Limonene, D6, D7.
- The reactions that were produced when siloxanes were absorbed in activated carbon were studied and the reaction mechanism was checked by identifying the proposed intermediates.

Conclusions

Al llarg d'aquest treball s'han pogut assolir els diversos objectius proposats:

- S'ha creat un mètode d'anàlisi cromatogràfic selectiu i específic, sensible, precís i exacte, com es pot veure a la Taula 6. Aquest mètode permet identificar i quantificar els principals siloxans i compostos provinents d'EDARs que han quedat adsorbits en carbó activat provinent d'EDARs.
- S'ha aconseguit identificar i caracteritzar els siloxans i compostos orgànics volàtils més comuns en els carbons activats provinents d'EDARs, com són L2, D4, D5, Toluè, llimonè, D6, D7.
- S'han estudiat les reaccions que es produeixen quan els siloxans estan adsorbits en carbó activat i s'ha comprovat el mecanisme de reacció mitjançant la identificació dels intermedis proposats.

Agraïments

Voldria donar les gràcies a la Dra. María Martín, la Dra. Alba Cabrera-Codony i al Sr. Eric Santos per la paciència que han invertit en mi i per l'ajuda rebuda a l'hora de realitzar aquest treball.

Bibliografia

- (1) Rasi, S.; Lehtinen, J.; Rintala, J. Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatments plants, landfills, and co-digestion plants. *Renew. Energy* **2010**, 35 (12), 2666–2673.
- (2) Hayes, H.; Graening, G. A summary of available analytical methods for the determination of siloxanes in biogas. *26TH SWANA landfill gas ...* **2003**.
- (3) Tower, P. New technology for removal of siloxanes in digester gas results in lower maintenance costs and air quality benefits in power generation equipment. In *Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2003: Session 31 through Session 40, pp. 440-447(8)*; 2003; Vol. 2003, p 440–447(8).
- (4) Arnold, M. *VTT RESEARCH NOTES 2496 Reduction and monitoring of biogas trace compounds*; 2006; Vol. 25.
- (5) Arnold, M.; Kajolinna, T. Development of on-line measurement techniques for siloxanes and other trace compounds in biogas. *Waste Manag.* **2010**, 30 (6), 1011–1017.
- (6) Rasi, S.; Lehtinen, J.; Rintala, J. Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatments plants, landfills, and co-digestion plants. *Renew. Energy* **2010**, 35 (12), 2666–2673.
- (7) Lee, J.; Jun, J.; Ahn, B.; Park, K.; Choi, D.; Park, J.; Kim, T. Biogas purifying for application of MCFC. *ECS Trans.* **2007**, 5 (1), 733–738.
- (8) Dewil, R.; Appels, L.; Baeyens, J.; Buczynska, A.; Van Vaeck, L. The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge. *Talanta* **2007**, 74 (1), 14–19.
- (9) Osorio, F.; Torres, J. C. Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. *Renew. Energy* **2009**, 34 (10), 2164–2171.

- (10) Varaprath, S.; Stutts, D. H.; Kozerski, G. E. A Primer on the Analytical Aspects of Silicones at Trace Levels-Challenges and Artifacts – A Review. *Silicon Chem.* **2006**, 3 (1), 79–102.
- (11) Lassen, C.; Hansen, C. L.; Mikkelsen, S. H.; Maag, J. Siloxanes - Consumption , Toxicity and Alternatives. *DANISH Minist. Environ. Environ. Proj. No. 1031 2005 Miljøprojekt* **2005**, No. 1031, 1–111.
- (12) Warner, N. A.; Evenset, A.; Christensen, G.; Gabrielsen, G. W.; Borgå, K.; Leknes, H. Volatile Siloxanes in the European Arctic: Assessment of Sources and Spatial Distribution. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44 (19), 7705–7710.
- (13) Lieberman, M. W.; Lykissa, E. D.; Barrios, R.; Ou, C. N.; Kala, G.; Kala, S. V. Cyclosiloxanes produce fatal liver and lung damage in mice. *Environ. Health Perspect.* **1999**, 107 (2), 161–165.
- (14) Sparham, C.; Van Egmond, R.; O'Connor, S.; Hastie, C.; Whelan, M.; Kanda, R.; Franklin, O. Determination of decamethylcyclopentasiloxane in river water and final effluent by headspace gas chromatography/mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2008**, 1212 (1–2), 124–129.
- (15) Liang, K. Y.; Li, R.; Sheehan, J. F. Removing siloxanes: solution to combustion equipment problems. *Proc. Water Environ. Fed.* **2002**, 2002 (16), 303–313.
- (16) Infoenviro. Efecto de los siloxanos en los motores de biogás. *Infoenviro.* 2005, p 2.
- (17) Cooney, D. O.; Nagerl, A.; Hines, A. L. Solvent regeneration of activated carbon. *Water Res.* **1983**, 17 (4), 403–410.
- (18) de Arespacochaga, N.; Valderrama, C.; Mesa, C.; Bouchy, L.; Cortina, J. L. Biogas deep clean-up based on adsorption technologies for Solid Oxide Fuel Cell applications. *Chem. Eng. J.* **2014**, 255, 593–603.
- (19) Finocchio, E.; Montanari, T.; Garuti, G.; Pistarino, C.; Federici, F.; Cugino, M.;

- Busca, G. Purification of biogases from siloxanes by adsorption: On the regenerability of activated carbon sorbents. *Energy and Fuels* **2009**, 23 (12), 4156–4159.
- (20) Schweigkofler, M.; Niessner, R. Removal of siloxanes in biogases. *J. Hazard. Mater.* **2001**, 83 (3), 183–196.
- (21) Cabrera-Codony, A.; Montes-Morán, M. A.; Sánchez-Polo, M.; Martín, M. J.; Gonzalez-Olmos, R. Biogas upgrading: Optimal activated carbon properties for siloxane removal. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48 (12), 7187–7195.
- (22) Cabrera-codony, A. Siloxane removal in the energy recovery of biogas : Sequential adsorption / oxidation processes, 2016.
- (23) Huber, L. *Validation of Analytical Methods*; 2010; Vol. 2.
- (24) Rücker, C.; Kümmerer, K. Environmental Chemistry of Organosiloxanes. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 466–524.